

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**CLIPPEDIMA E= JP410190120A**  
**PAT-NO: JP410190120A**  
**DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10190120 A**  
**TITLE: MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR LASER**

**PUBN-DATE: July 21, 1998**

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME**

**MITARAI, SATOKO**

**ONO, KIMITAKA**

**TAKAGI, JIYUNKOU**

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME**

**SHARP CORP**

**COUNTRY**

**N/A**

**APPL-NO: JP08340682**

**APPL-DATE: December 20, 1996**

**INT-CL\_(IPC): H01S003/18**

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a semiconductor laser manufacturing method, by

which a protective film which is formed to prevent the oxidation of the light emitting end face of a semiconductor laser can be formed at a low cost with high film thickness controllability.

**SOLUTION:** A self-organizing monomolecular film which is formed by the spontaneous chemical adsorption of thiol derivative molecules 11 having a thiol group is formed on the light emitting end face of a semiconductor chip bar 14 as a protective film, by cleaving and leaving the chip bar 14 in a solution containing the molecules 11, and the thickness of the protective film is controlled by laminating a monomolecular film of stearic acid upon the protective film. Therefore, a high-quality low-noise semiconductor laser element can be manufactured at a low cost, because the light emitting end face of the laser is not oxidized and the thickness of the protective film can be controlled in a molecular size.

**COPYRI HT: (C)1998,JP**

**DERWENT-ACC-N : 1998-452391**  
**DERWENT-WEEK: 199839**  
**COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD**

**TITLE: Protective film formation method for semiconductor laser used as light source in optical fiber communication - involves forming stearic acid monomolecular film on surface of monomolecular film by coating solution containing thiol derivative molecule on end face of semiconductor laser**

**PATENT-ASSIGNEE: SHARP KK[SHAF]**

**PRIORITY-DATA: 1996JP-0340682 (December 20, 1996)**

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>	<b>MAIN-IPC</b>
<b>JP 10190120 A</b>	<b>July 21, 1998</b>	<b>N/A</b>	<b>005</b>	<b>H01S 003/18</b>

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
<b>JP10190120A</b>	<b>N/A</b>	<b>1996JP-0340682</b>	<b>December 20, 1996</b>

**INT-CL\_(IPC): H01S003/18**

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP10190120A**

**BASIC-ABSTRACT: The method involves forming monomolecular film by coating a solution with a thiol derivative molecule (11) onto the optical radiation end face (8). Further a stearic acid monomolecular film is formed on the monomolecular film thereby a protective film is formed on the radiation end face.**

**USE - In optical disk, digital audio disk, video disk drives, laser beam printer.**

**ADVANTAGE - Controls thickness of protective film.**

**CHOSEN-DRAWING: Dwg.5/7**

**TITLE-TERMS:**

**PROTECT FILM FORMATION METHOD SEMICONDUCTOR LASER LIGHT SOURCE OPTICAL**

**COMMUNICATE FORMING STEARIC ACID MONOMOLECULAR FILM SURFACE  
MONOMOLECULAR FILM  
COATING SOLUTION CONTAIN THIOL DERIVATIVE MONOMOLECULAR END FACE  
SEMICONDUCTOR  
LASER**

**DERWENT-CLASS: L03 U12 V08**

**CPI-CODES: L04-C26; L04-E03B;**

**EPI-CODES: U12-A01B1A; U12-A01B1B; U12-A01B6; V08-A01A; V08-A01D;  
V08-A04A;**

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers: C1998-136978**

**Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-353296**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平10-190120

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 S 3/18

識別記号

F I

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-340682

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月20日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 御手洗 郷子

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 大野 公隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 高木 俊公

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

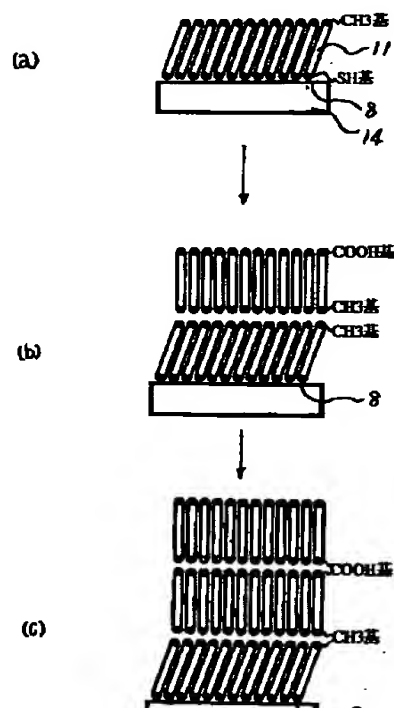
(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 半導体レーザの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体レーザの光出射端面の保護膜を、低コストで、光出射端面を酸化させることなく、かつその膜厚を制御性よく形成できる方法がなかった。

【解決手段】 チオール誘導体分子 11 が含まれる溶液中で劈開放置して、半導体チップ 14 の光出射端面 8 にチオール基を有するチオール誘導体分子 11 が自発的に化学吸着することによって形成される自己組織化単分子膜を保護膜として形成し、さらに、ステアリン酸の単分子膜を積層して保護膜の膜厚制御を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体レーザーの光出射端面に保護膜を形成する半導体レーザーの製造方法において、

チオール基を一方端に有する第1の有機分子を含む溶液中で劈開して形成した前記光出射端面に前記チオール基を吸着させて第1の有機分子からなる単分子膜を形成することを特徴とする半導体レーザーの製造方法。

【請求項2】 第1の有機分子の他方端にメチル基を有することを特徴とする請求項1に記載の半導体レーザーの製造方法。

【請求項3】 溶液表面に単分子膜として形成され、一方端にカルボン酸基と他方端にメチル基とを有する第2の有機分子を転写して、第1の有機分子からなる単分子膜上に第2の有機分子からなる単分子膜を形成することを特徴とする請求項2に記載の半導体レーザーの製造方法。

【請求項4】 第1の有機分子の他方端にフォスホン酸基を有することを特徴とする請求項1に記載の半導体レーザーの製造方法。

【請求項5】 金属イオンを含む溶液中に浸漬してから両端にフォスホン酸基を有する第3の有機分子を含む溶液中に浸漬して、第1の有機分子からなる単分子膜上に第3の有機分子からなる単分子膜を形成することを特徴とする請求項4に記載の半導体レーザーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体レーザーの製造方法に関し、特に半導体レーザーの光出射端面の保護膜の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体レーザーは、光ファイバ通信等の通信分野、光ディスクファイル、デジタルオーディオディスク、ビデオディスク、あるいはレーザービームプリンター等の情報記録分野などにおける光源等として利用されている。

【0003】ところで、このような光通信や情報読出し等の光源として用いられる半導体レーザー素子には、劈開面である光出射端面に誘電体からなる保護膜がコーティングされている。このように保護膜コーティングを行なうのは、劈開面に端面劣化が生じることを防止すると共に、光出射端面の反射率を所定の値に設定するためである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、この半導体レーザーの保護膜コーティングは、電極付けや研磨が完了したウエハを劈開した後に半導体チップバーに対し行なわれるものであるが、従来このような保護膜コーティングは、EB蒸着法、プラズマCVD法、MOCVD法などによって行なわれていた。しかしながら、このような

問題点があり、更に、劈開後、保護膜を形成するので、光出射端面の表面が酸化されてしまい、かつ膜厚制御が困難なため、膜厚分布にかなりのバラツキが生じるという問題点を有していた。

【0005】また、光出射端面の表面酸化によって、その界面に数多くの非発光再結合中心が形成されるので、レーザー出力の低下、半導体レーザー素子の過熱による信頼性の低下という問題も有していた。これまで、その対策として、保護膜形成前に硫化アンモニウム処理による酸化膜防止法が開発されたが、その酸化防止効果の寿命も非常に短く(数分のオーダー)、また保護膜形成時の温度上昇によって、保護膜である硫黄が蒸発してしまうという問題があり、膜厚の制御も困難であった。光出射端面の保護膜の膜厚は、光出射端面の反射率を左右するものであり、膜厚分布のバラツキは、出射光が外部の光学系で反射されて戻ってきた戻り光による雑音発生に大きな影響を及ぼすものであることから、保護膜を形成する際に膜厚のより厳密な制御が望まれていた。

【0006】そこで、本発明の目的は、半導体レーザーの光出射端面の保護膜を、低コストで形成でき、光出射端面を酸化させることなく、かつ膜厚の制御性のよい半導体レーザーの製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決しようとするための手段】請求項1に記載の半導体レーザーの製造方法は、半導体レーザーの光出射端面に保護膜を形成する半導体レーザーの製造方法において、チオール基を一方端に有する第1の有機分子を含む溶液中で劈開して形成した前記光出射端面に前記チオール基を吸着させて第1の有機分子からなる単分子膜を形成することを特徴とする。

【0008】請求項2に記載の半導体レーザーの製造方法は、請求項1に記載の半導体レーザーの製造方法において、第1の有機分子の他方端にメチル基を有することを特徴とする。

【0009】請求項3に記載の半導体レーザーの製造方法は、請求項2に記載の半導体レーザーの製造方法において、溶液表面に単分子膜として形成され、一方端にカルボン酸基と他方端にメチル基とを有する第2の有機分子を転写して、第1の有機分子からなる単分子膜上に第2の有機分子からなる単分子膜を形成することを特徴とする。

【0010】請求項4に記載の半導体レーザーの製造方法は、請求項1に記載の半導体レーザーの製造方法において、第1の有機分子の他方端にフォスホン酸基を有することを特徴とする。

【0011】請求項5に記載の半導体レーザーの製造方法は、請求項1に記載の半導体レーザーの製造方法において、金属イオンを含む溶液中に浸漬してから両端にフォスホン酸基を有する第3の有機分子を含む溶液中に侵

機分子からなる単分子膜を形成することを特徴とする。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の半導体レーザの製造方法は、半導体レーザの光出射端面に保護膜を形成するに際し、チオール基を一方端に有する有機分子を含む溶液中で劈開放置するだけで、その中に溶解した有機分子が自発的に化学吸着することによって形成される自己組織化単分子膜 (Self-Assembled monolayer: SAM) を誘電体の保護膜とすることを特徴とするものである。

【0013】つまり、半導体レーザの製造において電極付けや研磨の完了した基板を、前記溶液中で劈開すると、その中に溶解した分子が光出射端面が酸化する前に劈開面に自発的に化学吸着することによって自己組織化単分子膜が形成される。こうしてできた自己組織化単分子膜は単なる表面修飾とは異なり、基板と化学結合をしており高い密度と秩序化された構造を持ち、大気中に1日程度放置されても酸化防止効果を維持するものである。このように高い酸化防止効果を備えるのに適した物質は、チオール基を一方端に有する有機分子であり、両親媒性有機物質が好ましく、絶縁性を有する各種の化合物を用いることができるが、例えば直鎖アルカンチオールがある。

【0014】また、本発明で形成した保護膜は単分子膜であるため、その膜厚は正確に1分子長 (約3 nm) となり、チオール基を一方端に有する有機分子の他方端の修飾基を工夫することにより多層構造も可能であり、修飾基にメチル基を用いれば、ステアリン酸等の単分子膜を積層することができ、修飾基にフォスホン酸基を用いれば、金属イオンを吸着する工程とフォスホン酸基を両端に有する有機分子を含む溶液中に浸漬する工程とを繰り返すことにより単分子膜を積層することができ、膜厚制御性良く所望の膜厚の保護膜を作製できる。なお、金属イオンを用いて積層する方が、ステアリン酸を用いて積層するよりも、より強固な保護膜を形成することができる。従って、本発明によれば、保護膜の膜厚制御が可能となり、界面に非発光再結中心の少ない、膜厚の均一性の良好な保護膜を形成できる。

【0015】次に、半導体レーザの製造方法について説明する。例えば、AlGaAs系半導体レーザを得ようとする場合、図1に示すように、p型GaAsウエハ1上に、n型電流ブロック層2、p型AlGaAsよりなる下部クラッド層3、p型GaAsよりなる活性層4、n型AlGaAsよりなる上部クラッド層5、n型コンタクト層6、電極7を、周知の薄膜形成技術およびフォトリソ技術により順次形成して、所望の積層構造を持つ基板を得る。

【0016】その基板をチオール基を一方端に有する有機分子を含む溶液中で劈開して半導体チップバーを形成するが、その有機分子は、図2に模式的に示すように、

であり、溶液中で劈開して形成される光出射端面8に結合するチオール基10と分子間の相互作用をつかさどる基9 (直鎖基が好ましい) を持つものである。

【0017】つまり、上記基板に大気中で予め所定の幅にダイヤモンドカッター等で傷をつけておき、図3

(a) に示すように、自己組織化単分子膜溶液12中に基板13を浸漬し、図3 (b) に示すように、基板13を劈開して半導体チップバー14の光出射端面に単分子膜を形成する。なお、この工程に先立ち、半導体チップバー14の光出射端面のみに保護膜を形成するために、それ以外の領域は、適当な被覆手段により予め覆っておくことが望ましい。

【0018】このようにして、半導体チップバー14の光出射端面に保護膜が形成されたら、半導体チップバー14を分割して、半導体チップを得、その後、ダイボンド、ワイヤボンド等の工程を得て、半導体レーザ素子とされる。なお、ここでは、半導体チップバー14に対して保護膜の形成を行なったが、この工程は半導体チップとした後に行なうことも可能である。

【0019】図4に、上記保護膜の形成処理を行なった半導体レーザ素子 (図4の三角印) と従来の硫化アンモニウム処理を施した半導体レーザ素子 (図4の丸印) とのレーザ出力信号の比較結果を示す。これから、硫化アンモニウム処理を施したものは処理後数分で酸化防止効果が弱まり、信号強度が著しく低下しているのに対し、上記保護膜処理のものは処理後20時間で僅かに信号強度の低下が見られる程度で、その後は信号強度を維持しており、酸化防止効果に極めて優れていることが分かる。

#### 【0020】

【実施例】以下、単分子膜を積層する場合について図5乃至図7を用いて具体的に説明する。

【0021】(実施例1) 上記基板13をオクタデカンチオール分子濃度が1 mMのエタノール溶液 (分子濃度0.01 mMから1 Mの範囲内であることが好ましいが、より好ましい条件としては1 mMである) が入ったビーカー中で劈開した後、溶液中に2時間 (10分から1日の範囲内であることが好ましいが、より好ましい条件は2時間である) 放置し劈開面である光出射端面8に単分子膜を形成する (図5 (a))。

【0022】次に、LB膜作成装置を用いて、BaCl<sub>2</sub>を $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 含んだ水溶液にクロロホルムを溶解させたステアリン酸CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOHを水面上に展開し、配向させて単分子膜を形成し、先に単分子膜を形成した半導体チップバー14を水面上に垂直方向に上下させて膜を転写して2層目の単分子膜を形成する (図5 (b))。

【0023】この一回の上下動により1層の単分子膜が半導体チップバー14に移し取られるので、所望の厚さ



を積層する(図5(c))。この方法で保護膜形成を行なうことにより、端面が酸化膜などに汚染される事なく、また膜厚の制御性よく、保護膜の形成が行なえる。

【0024】(実施例2)まず、図6(a)に示すように、上記基板13を $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{16}\text{SH}$ 分子濃度が1mMのエタノール溶液(分子濃度0.01mMから1Mの範囲内であることが好ましいが、より好ましい条件としては1mMである)中で劈開した後、その溶液中に2時間(10分から1日の範囲内であることが好ましいが、より好ましい条件は2時間である)放置し劈開面

である光出射端面8に単分子膜を形成する(図7(a))。  
【0025】次に、その半導体チップバー14をエタノール洗浄及び窒素乾燥した後に、図6(b)に示すように、 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の1mMのエタノール溶液(濃度0.01mMから1Mの範囲内であることが好ましいが、より好ましい条件としては1mMである)が入ったビーカー中に半導体チップバー14を浸し4分間(数秒から1日の範囲内であることが好ましいが、より好ましい条件は4分間である)放置する(図7(b))。

【0026】その後、半導体チップバー14をエタノール洗浄及び窒素乾燥した後に、図6(c)に示すように、今度は $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{16}\text{PO}_3\text{H}_2$ 分子濃度が1mMのエタノール溶液(分子濃度0.01mMから1Mの範囲内であることが好ましいが、より好ましい条件としては1mMである)が入ったビーカー中に半導体チップバー14を浸し、2層目の単分子膜を形成する(図7(c))。1層目の単分子膜を形成させた後の工程を保護膜が所望の厚さとなるまで繰り返して単分子膜を積層する。この方法で保護膜形成を行なうことにより、端面が酸化膜などに汚染される事なく、また膜厚の制御性よく、保護膜の形成が行なえる。

【0027】

【発明の効果】本発明の半導体レーザの製造方法によれば、低コストで、光出射端面が酸化されず、分子オーダーで保護膜の膜厚を制御することができるので、高品質で低ノイズの半導体レーザ素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】半導体レーザの積層構造を示す図である。

【図2】自己組織化単分子膜を形成する分子の模式図である。

【図3】本発明の半導体レーザの光出射端面に保護膜を形成する工程図である。

【図4】本発明の保護膜形成処理と従来の硫化アンモニウム処理との比較結果を示す図である。

【図5】実施例1で作製される膜構造を各ステップ毎に示す模式図である。

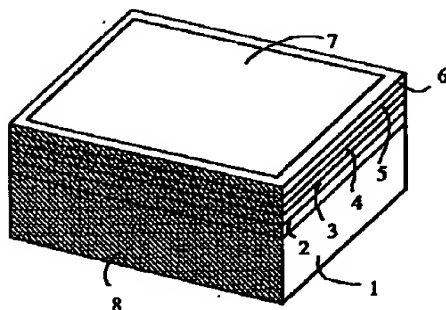
【図6】実施例2の半導体レーザの光出射端面に保護膜を形成する工程図である。

【図7】実施例2で作製される膜構造を各ステップ毎に示す模式図である。

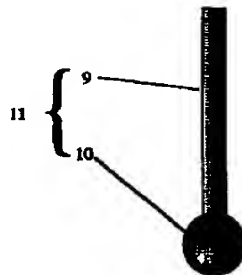
【符号の説明】

- 1 p型GaAsウエハ
- 2 n型電流ブロック層
- 3 p型AlGaAsよりなる下部クラッド層
- 4 p型GaAsよりなる活性層
- 5 n型AlGaAsよりなる上部クラッド層
- 6 n型コンタクト層
- 7 電極
- 8 光出射端面
- 9 チオール基
- 10 分子間の相互作用をつかさどる基
- 11 チオール誘導体分子
- 12 自己組織化単分子膜溶液
- 13 基板
- 14 半導体チップバー

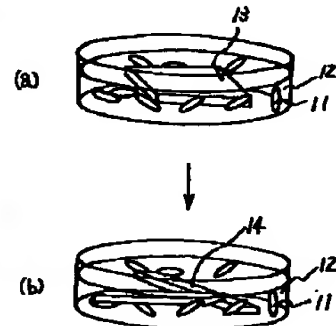
【図1】



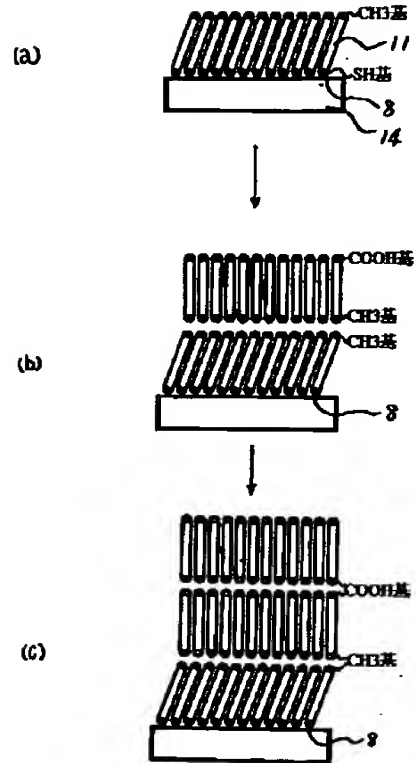
【図2】



【図3】



【図5】



【图7】

